Zur Zusammensetzung

des

Staurolithes.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt der

philosophischen Fakultät zu Erlangen

im April 1885

von

W. Friedl,

k. Reallehrer der Kreiswirthschaftsschule Lichtenhof.

ERLANGEN.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von Junge & Sohn.

1885.

Zur Zusammensetzung

des

Stauroliths.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt der

philosophischen Fakultät zu Erlangen

im April 1885

von

W. Friedl,

k. Reallehrer der Kreiswirthschaftsschule Lichtenhof.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

ERLANGEN.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von Junge & Sohn.

1885.

Gedruckt mit Genehmigung der philosophischen Facultät zu Erlangen.

Referent: Herr Professor Dr. Hilger.

Die Untersuchungen wurden zum grössten Theile in dem anorganischen Laboratorium der k. Akademie der Wissenschaften zu München ausgeführt.

Für die mir im Laufe dieser Arbeit gütigst ertheilten Rathschläge schulde ich dem Herrn Universitätsprofessor Dr. P. Groth und dem unterdessen verstorbenen Privatdozent Herrn Dr. Cl. Zimmermann aus München den tiefsten Dank.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545821_0050

Die ersten Analysen des Stauroliths, welche Klaproth, Thomson, Colett, Descotils, Rosales und Lohmeyer ausführten, ergaben Schwankungen in der Zusammensetzung dieses Minerals. In den Jahren 1844—46 stellte Jacobson als Ergebniss seiner Untersuchungen, die in Poggend. Annalen 68. 414 und 62. 419 mitgeteilt sind, für den Staurolith des Sct. Gotthard die Formel: $4\dot{R}O_3\ 3\ddot{S}i^3$ auf.

Vanquelin, Marignac, Mitscherlich und Wislicenus gelangten durch Analysen, welche sie mit sehr reinen Krystallen des Sct. Gatthard angestellt, zu den gleichen Resultaten. Im Jahre 1861 führte Rammelsberg mit den verschiedensten Arten des Staurolyths 28 Analysen aus und kam in seiner späteren Mittheilung über den Staurolith und dessen Beziehungen zum Andalusit und Topas zu dem Schlusse, dass die chemische Natur desselben ein noch ungelöstes Problem sei. [Zeitschrift deutscher Geologie XXIV 1. 87.]

Nachdem Mitscherlich und Kenngott zuerst für den Staurolith des Sct. Gotthard und den der Bretagne ausgesprochen hatten, dass das Eisen zum Theil als Eisenoxydul vorhanden sein dürfte, beobachtete Rammelsberg die constante Gegenwart von Magnesiumoxyd und Eisenoxydul und erkannte, wie Eisenoxyd nur in höchst untergeordneter Menge, Eisenoxydul aber wesentlich an der Zusammensetzung des Staurolithes sich betheilige. Um die

Schwankungen im Kieselsäuregehalte, der zwischen 27% und 51,32% gefunden wurde, und der Thonerde, welche sich innerhalb der Prozentzahlen 54,42 und 34,3 bewegen, zu erklären, nahm er an, dass die Staurolithe je nach ihrem Localauftreten eine verschiedene Zusammensetzung haben, und dass der Staurolith ein Gemenge verschiedener Silicate sei.

Nach den in Dana's Mineralogie mitgetheilten 28 Analysen stützt sich Rammelsberg auf die Annahme, dass sich Kieselsäure und Thonerde zum Theil vertreten, und ganz besonders spricht er diese Ansicht wieder in der oben angeführten Mittheilung aus, wo er den Nachweis liefert, dass Andalusit, Topas und Staurolith als isomorphe Substanzen anzusehen seien, und kommt zum Schlusse, dass Molekeln des $^1/_3$ Silicates Al_2SiO_5 durch Molekeln von den Formeln: $R^{II}Si_2O_5$ und $R^{II}2AlO_5$ vertreten werden können. Damals wies Rammelsberg noch ganz die Möglichkeit von der Hand, dass die Schwankungen der verschiedenen Staurolith-Analysen aus fremden Beimengungen und aus der Zersetzung des Materials zu erklären seien.

Den Beweis hiefür zu erbringen, zielen die Versuche Lechartier's hin, welche er im bull. soc. chim. II (III) 375 unter dem Titel: „études sur l'analyse immédiate des mineraux" veröffentlichte.

Bei der Untersuchung der Staurolithe folgte er ganz der in den An. d. Phys. et Chimie 3. Serie XXXVIII. 5 von H. Sainte Claire Deville mitgetheilten Methode über Silicatbestimmung, welche eben auch die vollständige Trennung der Kieselsäure von den Basen zum Zwecke hat.

Lechartier fand den Kieselsäuregehalt eines in weissen Schiefer eingebetteten Sct. Gotthard-Stauroliths Nr. a, dessen feines Korn sich unter der Loupe als nicht vollständig rein erwies, zu 28,21%. Ein anderer in gelben Glimmerschiefer eingeschlossener Gotthard-Staurolith Nr. b, dessen Korn

mit Turmalin und Granat verunreinigt war, ergab einen Kieselsäuregehalt von 36,30%. Die Analysen fünf anderer Staurolithe, verschiedenen Fundorten entnommen, weisen einen Kieselsäuregehalt von 41,36%—54,15% auf.

Unter dem Mikroskope zeigte sich das Pulver sämmtlicher Staurolithe, den Staurolith vom Sct. Gotthard Nr. a ausgenommen, sehr unrein. Neben den roth gefärbten Partikelchen, wie sie die Staurolithmasse vom Sct. Gotthard Nr. a fast ausschliesslich zeigte, beobachtete Lechartier eine grosse Anzahl farbloser. Er gerieth nun auf die Idee, die zu gröblichem Korn zerkleinerten Staurolith-Krystalle mit Flusssäure zu behandeln. Nach mehreren Tagen fand er, dass das Aussehen der Körner sich vollständig geändert hatte. Die Krystalle zeigten sich von einer Menge Löcher und Kanäle erfüllt, schwammig; vorerst transparent, erschienen sie nun matt und undurchsichtig und zerbröckelten zwischen den Fingern. Unter der Loupe jedoch waren sie transparent und ihre Oberfläche glänzend.

Indem Lechartier die mit Flusssäure behandelten Staurolithe vom Sct. Gotthard Nr. b, von der Bretagne, Quimper und Bolivie einer Analyse unterwarf, erhielt er Resultate, die mit denjenigen ziemlich übereinstimmten, welche aus der Untersuchung des verhältnissmässig reinsten Gotthard-Staurolithe Nr. a erhalten waren, und die ihn zum Schlusse berechtigten, dass die unreinen Staurolithe mit Flusssäure behandelt eine Staurolithmasse zurücklassen, die mit der des reinen Gotthard-Staurolithe identisch ist.

In der That ergaben die also gereinigten Staurolithe vom Sct. Gotthard I Nr. b, von der Bretagne Nr. III u. IV, von Quimper Nr. V und Bolivie Nr. VI nur unbedeutende Schwankungen im Kieselsäuregehalte.

Analysen verschiedener Staurolithe nach Lechartier:

A. Vor der Behandlung mit Flusssäure.

	I		III			IV	V	VI
	a	b	a	b	c			
Kieselsäure	—	36,30	54,15	48,57	46,21	49,39	41,36	
Glühverlust	—	1,03	1,10	1,10	1,30	1,01	1,41	
Dichte	—			3,35		3,34	3,39	

B. Nach der Behandlung mit Flusssäure.

Kieselsäure	28,21	28,48	28,16	28,98	29,15	29,07	
Glühverlust	1,50	1,50	1,55	1,43	1,49	1,30	
Dichte	3,75	3,74	3,75	3,70	3,76		

Den Gehalt der Staurolithe an Thonerde und den übrigen Basen bestimmte Lechartier jedoch nicht, auch versuchte er nicht, eine Formel für den Staurolith aufzustellen.

Einer eingehenden mikroskopischen Untersuchung unterwarf A. v. Lassaulx im Jahre 1872 Staurolithe verschiedener Fundstätten, so Staurolith vom Stertzing, aus dem Pfitschthal in Tyrol, Krystalle aus dem Morbihan (Bretagne) von Winkelsdorf in Mähren, vom Monte Campione bei Faido und von Airolo, endlich vom Aberdeenschire in Schottland, indem er von sämmtlichen Krystallen, soweit es anging, Längs- und Querschliffe herstellte.

Aus diesen ausgezeichneten mikroskopischen Untersuchungen, welche Lassaulx in Tscherm. mineral. Mittheil. 1872, 173 und 263 veröffentlichte, geht hervor, dass mit Ausnahme der Krystalle von Faido — selbst die von Airolo

nicht ausgenommen — sämmtliche von ihm untersuchten Staurolithe mehr oder minder durch interponirten Quarz verunreinigt waren.

Die Dünnschliffe zeigten sich von einer grossen Menge grösserer oder kleinerer porenartiger Einschlüsse erfüllt, die zum grösseren Theile ein weisses, durchsichtiges Mineral enthielten, welches die Polarisationserscheinungen des Quarzes zeigte. Dadurch sieht die Masse an einigen Stellen vollkommen zersetzt oder schwammig aus. Die Form dieser Quarzporen ist meist in die Länge gezogen und letztere weisen einen gewissen Parallelismus unter sich auf, so dass sie häufig zu dünnen Leisten oder auch starken Schnüren verbunden erscheinen. Im Quarze selbst zeigen sich dunkle Glimmerleistchen und Blättchen und die charakteristischen Flüssigkeitsporen mit Bläschen, deren Beweglichkeit leicht wahrgenommen werden kann, verschiedenartige Krystalloiden und endlich zahlreiche Körner und Aggregate von Magneteisen, die durch die ganze Staurolithmasse in mehr oder minder dichten Haufen zerstreut liegen.

Ausser dem Quarze erscheint der Granat in den Dünnschliffen im Innern weiss, am Rande braungelb durchscheinend. Zeigten sich unter dem Mikroskope fast alle von Lassaulx untersuchten Staurolithe stark verunreinigt, so zeigten dagegen die schönen braunrothen Krystalle von Monte Campione bei Faido nur Spuren von Einschlüssen.

So hatte v. Lassaulx abermals evident den Nachweis erbracht, dass die Schwankungen in der Zusammensetzung dieses Minerals davon herrühren, dass die meisten Staurolithe mit fremden Körpern, deren Entstehung er als eine secundäre zu erklären geneigt ist, stark verunreinigt sind, und dass daher übereinstimmende, für die

Ermittlung der wirklichen Zusammensetzung des Stauroliths belangreiche Resultate sich nur aus der Analyse reinen Materials ergeben können.

Denn die grosse Anzahl fremder Einschlüsse ist entschieden der Art, dass sie von ganz wesentlichem Einflusse auf die Ergebnisse der Analyse sein müssen. Eine sehr beträchtliche Erhöhung des Kieselsäuregehaltes muss durch die Quarzeinschlüsse bewirkt werden. Granat und Glimmer drücken dazu den Thonerdegehalt herunter und können mit dem Magneteisen an den kleinen Schwankungen im Eisengehalte und an der Magnesia Theil haben. Vorherrschend erscheint der Einfluss des Quarzes und ohne Bedenken wird man diesem die Schwankungen der Kieselerde allein zurechnen dürfen.

Die von Lassaulx mitgetheilten Resultate seiner Untersuchung des mikroskopisch ganz quarzfrei erfundenen Stauroliths von M. Campione, für dessen Zusammensetzung er bei Ausserachtlassung des Wassers die Formel $2\left.\begin{matrix}\mathrm{FeMg}\\ \mathrm{Al\,Fe}\\ 2\,\mathrm{Si}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}_{11}$ aufstellte, stimmen ziemlich überein mit den Ergebnissen, welche Rammelsberg aus einer späteren Analyse eines mikroskopisch nicht geprüften Stauroliths vom Sct. Gotthard erhielt, dessen Zusammensetzung unter Berücksichtigung des Wassers durch die Formel:

$$\mathrm{H_2O}\ 3\left.\begin{matrix}\mathrm{Fe}\\ \mathrm{Mg}\end{matrix}\right\}\mathrm{O}\ 6\left.\begin{matrix}\mathrm{Al}\\ \mathrm{Fe}\end{matrix}\right\}\mathrm{O_3}\ 6\,\mathrm{SiO_2} = \mathrm{R^{II}_{11}Si_3O_{17}}$$

zum Ausdruck gebracht wird.

Beide von Lasaulx und Rammelsberg ausgeführten Analysen mit den für die Aufstellung der Staurolithformel zu Grunde gelegten Berechnungen finden hier ihren Platz, ebenso die noch restirenden Staurolith-Analysen, insoferne ihr niederer Kieselsäuregehalt Bürgschaft für ihre relative Quarzreinheit bietet.

Das Material, welches sich vorfindet, entnehme ich dem Journal für pract. Chemie 93. 257, welches die Zusammensetzung eines von Wislicenus analysirten Faido-Stauroliths enthält. Ebendort findet sich die Analyse eines von Genth der Culsagee-Grube bei Neu-Carolina entnommenen Staurolithmaterials. Die von Rammelsberg in früheren Jahren ausgeführte Untersuchung eines Stauroliths von Massachusetts (Pogg. An. 113. 599) gehört ebenfalls hieher. Die Resultate dieser wie der vorher erwähnten Untersuchungen finden sich auch in Rammelsbergs Handbuch für Mineralchemie mitgetheilt.

Tab. A.

Analysen verhältnissmässig quarzfreier Staurolithe.

I. Rammelsberg. Fundort: Sct. Gotthard.
II. Derselbe früher. Fundort: Massachusetts.
III. v. Lassaulx. Fundort: Monte Campione.
IV. Wislicenus. Fundort: Monte Campione.
V. Genth. Fundort: Culsagee-Grube in Neu-Carolina.

Analysen-Nummern		Prozentzahlen		Sauerstoff-Verhältniss-Zahlen			Formeln
		berechnet	gefunden				
I	SiO_2	30,37	29,46	15,71		12	$6\,SiO_2$
	Al_2O_3	51.92	52,29	24,46		18	$6\,Al_2O_3$
	FeO	13,66	13,42	2,98	3,89	3	$3\,\left.\begin{matrix}Fe\\Mg\end{matrix}\right\}O$
	MgO	2,53	2,29	0,91			
	H_2O	1,52	1,60	1,42		1	H_2O
		100,00	99,06				
II	SiO_2		28,86				
	Al_2O_3		49,19				
	FeO		16,20				
	MgO		2,24				
	MnO		1,28				
	H_2O		0,43				
			98,20				
III	SiO_2		29,81	15,89		4	$2\,SiO_2$
	Al_2O_3		48,26	22,48	24,07	6	$2\,\left.\begin{matrix}Al_2\\Fe_2\end{matrix}\right\}O_3$
	Fe_2O_3		5,31	1,59			
	FeO		12,03	2,67	3,96	1	$Fe\left.\begin{matrix}\\Mg\end{matrix}\right\}O$
	MgO		3,25	1,29			
	H_2O		0,86				
			99,52				
IV	SiO_2		27,95	14,90			
	Al_2O_3		54,26	25,38	26,81		
	Fe_2O_3		4,58	1,43			
	FeO		9,91	2,20	3,32		
	MgO		2,80	1,12			
	H_2O		—				
			99,50				
V	SiO_2		27,91	14,88		5	$5\,SiO_2$
	Al_2O_3		52,92	24,74	26,80	9	$6\,\left.\begin{matrix}Al_2\\Fe_2\end{matrix}\right\}O_3$
	Fe_2O_3		6,87	2,06			
	FeO		7,80	1,73	3,04	1	$2\,\left.\begin{matrix}Fe\\Mg\end{matrix}\right\}O$
	MgO		3,28	1,31			
	H_2O		1,59				
			100,37				

Tab. B.

Uebersichtliche Zusammenstellung der in Tab. A aufgeführten Proz.-Zahlen der Staurolith-Analysen, sämmtliches Eisen als Eisenoxydul berechnet.

	I	II	III	IV	V		
SiO_2	29,46	28,86	29,81	27,95	27,91		
Al_2O_3	52,29	49,19	48,26	54,26	52,92		
FeO	13,42	16,20	16,81	14,03	13,98	. . . 3,10	} 4,41
MnO		1,28					
MgO	2,29	2,24	3,25	2,80	3,28	. . . 1,31	
H_2O	1,60	0,43	0,86	—	1,59		

In vorstehenden Analysen zeigt nur Magnesiumoxyd einige Uebereinstimmung seiner Prozentzahlen; die Schwankungen im Eisengehalte verringern sich bedeutend, wenn man, wie Rammelsberg es that, wegen des sehr geringen Eisenoxydgehaltes alles Eisen als Oxydul berechnet (siehe obige Tabelle B).

Der Gehalt an Kieselsäure, dessen genaueste Eruirung für die Aufstellung einer Staurolithformel von grösstem Belange ist, sinkt von 29,81% (Lassaulx) bis 27,91% (Genth) herab, während Aluminiumoxyd von 48,26% (Lassaulx) auf 54,26% (Wislicenus) steigt, was eine Differenz von 6% ergibt (die kleine Menge Eisenoxyd, welches jenes vertritt, erklärt diese Schwankungen nicht).

Jede Uebereinstimmung mangelt den Wasserbestimmungen, die zwischen 0,43% (Rammelsberg, Annal. Nr. II) und 1,60% (Rammelsberg An. Nr. I) variiren.

In der Analyse von Lassaulx ist das Sauerstoffverhältniss von Kieselsäure und Basis durch die Zahlen 4 : 7 ausgedrückt. Dasselbe Sauerstoffverhältniss ergibt Rammelsbergs Analyse, woferne das Wasser unberücksichtigt bleibt. Bei Aufnahme des Wassers in die Formel berechnet sich das Verhältniss wie 6 : 11.

Den niedersten Kieselsäuregehalt unter den oben mitgetheilten Untersuchungen ergaben die Analysen von Genth und Wislicenus, denen vermuthlich ein Material zur Verfügung stand, das an Quarzreinheit das der übrigen Autoren übertraf.

Aus den Sauerstoffzahlen der Genth'schen Staurolithanalyse, welche in der obigen Tabelle A Nr. V mitgetheilt sind, ergibt sich die Formel $2\begin{matrix}Fe\\Mg\end{matrix}\}O\ \ 6\begin{matrix}Al_2\\Fe_2\end{matrix}\}O_3\ 5\,SiO_2$. In derselben ist das Säureverhältniss von Kieselsäure und Basis durch die Zahlen 1 : 2 ausgedrückt. Dieselbe Analyse nach der Tabelle B Nr. V berechnet, in der sämmtliches Eisen als Eisenoxydul aufgeführt ist, ergibt annäherungsweise die Sauerstoffzahlen $\begin{matrix}SiO_2 : R_2O_3 : RO\\14\quad\ 24\quad\ 4\end{matrix}$ mit dem Sauerstoffverhältniss von 1 : 2, in welchem Kieselsäure zu den Basen steht. Mit grösserer Genauigkeit berechnen sich dieselben Verhältnisszahlen aus der Analyse von Wislicenus (Tab. B Nr. IV).

Gegenwärtig ist die von Rammelsberg aufgestellte Formel, wornach Staurolith aus 1 Mol. Drittelsilicat und 2 Mol. Viertelsilicat besteht, allein massgebend und in die Lehrbücher aufgenommen.

Ueber die Richtigkeit dieser Formel nun spricht P. Groth in seiner „tabellarischen Zusammenstellung der Mineralien" berechtigten Zweifel aus, indem er sich also äussert:

„Rammelsbergs für reinen (quarzfreien) Staurolith aufgestellte Formel bezieht sich nur auf eine einzige mit nicht mikrokopisch geprüftem Material vom Sct. Gotthard ausgeführte Analyse (Tab. A u. B Nr. I), und es pflegen auch diese Krystalle Quarz (und Granat) als Einschluss zu enthalten. Hienach müsste man erwarten, dass die Analysen des Sct. Gotthard-Strauroliths mehr Kieselsäure als die

Formel erfordert (nämlich 30,37%) geliefert hätten. Statt dessen geben dieselben und ebenso die anderen Staurolithe, welche ebenfalls wenig Quarz enthalten, sämmtlich etwas weniger Kieselsäure (Wislicenus und Genth fanden bedeutend weniger Kieselsäure. Verf.), während der Thonerdegehalt um 6—7 Proz. schwankt.

Diesem Sachverhalte gegenüber muss man es nicht für unwahrscheinlich halten, dass dem Staurolith eine noch siliciumärmere Zusammensetzung, nämlich mit dem weit einfacheren Sauerstoffverhältniss von 2 : 1, zukäme. Durch welche Formel dieselbe ausgedrückt werden muss, kann natürlich nur mittelst erneuter Untersuchung absolut reinen und unzersetzten Materials entschieden werden."

Da Herr Professor Dr. P. Groth die Güte hatte, von ihm gesammeltes vorzügliches Material zur Verfügung zu stellen, so unternahm ich auf Veranlassung des Herrn Privatdocenten Dr. Cl. Zimmermann in München eine neue Untersuchung des in Rede stehenden Minerals.

Es waren dieses prachtvolle braunrothe, durchsichtige Krystalle vom Sct. Gotthard, von etwa 17 Mm. Länge und 6 Mm. Breite. Ihre Dünnschliffe zeigten eine gleichmässige lichtbraun durchscheinende Masse und ausser den charakteristischen Flüssigkeitsporen mit Bläschen konnten nicht Spuren von Einschlüssen wahrgenommen werden.

Dass eine Analyse dieses Minerals die wahre Zusammensetzung des Staurolithes ergeben werde, musste mit Sicherheit vorausgesetzt werden. Die in Folge meiner Untersuchung angeführten Resultate dieses quarzreinen Staurolithmaterials erwiesen obige von Groth aufgestellte Vermuthung, dass die Zusammensetzung des Staurolithes einer siliciumärmeren Formel entsprechen dürfte, als richtig; auch zeugen sie für die Quarzreinheit des von Wislicenus und Genth benützten Materials.

Die Analyse, deren Gang bezüglich der vollständigen Trennung der Kieselsäure von ihren Basen ganz nach den Angaben von Fresenius (Zeitschrift für analyt. Chemie IX. 322) erfolgte, wurde folgendermassen ausgeführt:

Die Substanz wurde mit kohlensaurem Natrium-Kalium aufgeschlossen. Die aus der Schmelze durch Chlorwasserstoffsäure abgeschiedene Kieselsäure wurde mit Flusssäure auf ihre Reinheit geprüft und die mit ihr etwa noch verbundenen geringen Mengen von Basen direkt durch ihre Fällung bestimmt.

Behufs der vollständigen Trennung des Magnesiumoxydes von den Oxyden des Eisens und Aluminiums wurden diese wiederholt mit Ammoniak gefällt, durch Filtration getrennt und nach dem Auswaschen geglüht. Durch Behandlung der Oxyde mit rauchender Salzsäure wurden dieselben in Lösung gebracht, während der letzte Kieselsäureantheil der Basen ungelöst blieb. Ebenderselbe wurde in der Analyse III durch Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kalium ermittelt. Es wurden auf diese Weise in Analyse I und II noch 0,58 und 0,47 Proz., in Analyse III 0,48 Proz. Kieselsäure gefunden.

Um Eisen von Aluminium zu trennen, wurden ihre concentrirten Salzlösungen in ebenfalls concentrirte Kalilauge, die in einer sehr geräumigen Platinschale fast zum Sieden gebracht wurde, portionenweise eingetragen. Nach der Filtration wurde das ausgewaschene Eisenhydroxyd in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak abermals gefällt.

Das Filtrat von Eisenhydroxyd, welches Kaliumaluminat enthielt, wurde mit Salzsäure neutralisirt und die Thonerde mit Ammoniak gefällt, wobei, wie immer, wenn Ammoniak zur Fällung benützt wurde, das überschüssige Reagens weggekocht wurde.

Das Magnesium, dessen Trennung von Aluminium und Eisen nach obigem Verfahren eine vollständige war, wurde

nach der gewöhnlichen Methode als pyrophosphorsaures Magnesium zur Wägung gebracht.

Zur Ermittlung des Eisenoxydulgehaltes wurde die Substanz mit Schwefelsäure, bei einigen Versuchen unter Zusatz von Flusssäure in einer zugeschmolzenen, vorerst durch Kohlensäure von der atmosphärischen Luft befreiten Glasröhre aufgeschlossen und die erhaltene Lösung mit Kaliumpermanganat titrirt.

Um den Titer der Permanganatlösung zu bestimmen, wurde das Verhalten der letzteren gegen Jodkalium in saurer Lösung benützt. Das hiedurch ausgeschiedene Jod wurde mittelst einer durch Kaliumdichromat gestellten Lösung von unterschwefligsaurem Natrium ermittelt (Verfahren nach Volhard).

Bemerkt muss werden, dass auf die Bestimmung des Eisenoxydulgehaltes, dessen grosse Schwankungen in oben angeführten Analysen schlecht mit der Bedeutung im Einklang stehen, welche die genaue Ermittlung dieses Bestandtheiles für die Aufstellung der Staurolithformel haben muss, die grösste Sorgfalt verwendet wurde, um so mehr, als die einzige massgebende oben mitgetheilte Analyse von Rammelsberg unter Vernachlässigung des Eisenoxydgehaltes nur eine Bestimmung des Gesammteisens auf Eisenoxydul berechnet enthält.

Desshalb wurde zur Controle der Resultate, welche durch Aufschluss der Staurolithsubstanz mit Schwefelsäure erhalten waren, Staurolith ebenso oft durch ein Gemenge von Schwefelsäure und Flusssäure, die durch Destillation aus einer Platinretorte unter Zusatz von Kaliumpermanganat gereinigt wurde, aufgeschlossen, und ergaben die Eisenoxydulbestimmungen nach beiden Methoden gut übereinstimmende Resultate.

Zusammenstellung der vier Eisenoxydulbestimmungen.

In Analyse I und II wurde Staurolith mit Schwefelsäure aufgeschlossen.

„ „ III „ IV wurde Staurolith durch ein Gemenge von Flusssäure und Schwefelsäure ausgeschlossen.

Titer der Kaliumpermanganatlösung:

1 Cbcmtr. Permanganatlösung = 0,00013263 g. O.

	angew. Substanz	verbr. Cbcmtr. Permanganatlösung	Eisenoxydul	Proz.-Zahlen des Eisenoxyduls
I	0,3171	46,8	0,0437	13,78
II	0,3194	47,4	0,0443	13,87
III	0,2925	43,3	0,0404	13,81
IV	0,2540	37,8	0,0353	13,90

Mittel: 13,84.

Zur Bestimmung des Wassers wurde die von Sipoecz (Sitzungsbericht der Akademie der Wissensch. zu Wien 86) verbesserte Ludwig'sche Methode der Wasserbestimmung in Anwendung gebracht. Die Substanz wird mit kohlensaurem Natrium-Kalium gemengt, heftiger Glühhitze ausgesetzt und das entweichende Wasser in einem Schwefelsäure- oder Chlorcalciumapparat aufgenommen und durch Wägung direkt ermittelt.

Zur Wasserbestimmung wurde eine innen glasirte Porzellanröhre von 40 cm. Länge und 17 mm. innerem Durchmesser, deren beide Enden mit durchbohrten Kautschukstopfen versehen wurden, in einen Verbrennungsofen gelegt. In den Stopfen des einen Röhrenendes wurde eine Chlorcalciumröhre eingepasst; das andere Röhrenende wurde mit einem System von Röhren in Verbindung ge-

setzt, welche die Luft zu trocknen bestimmt waren, die mit Hilfe eines Gasometers durch die Porzellanröhre gesaugt wurde.

Während man das Porzellanrohr allmählich auf Rothglühhitze gebracht hatte, wozu ungefähr ein Zeitraum von 12 Minuten erforderlich war, gab man die zur Wasserbestimmung dienende abgewogene Substanz in einen Platintigel, in welchem die 6—7fache Menge stark ausgeglühten kohlensauren Natrium-Kaliums sich befand, und mischte innigst. Der Platintigel wurde dabei sehr mässig erwärmt. Nun schüttelte man den Inhalt des Tigels in ein geräumiges Platinschiffchen und führte dieses, ohne den Luftzug zu unterbrechen, bis in die Mitte des Porzellanrohres ein. Schon vorher hatte man die Chlorcalciumröhre an dem Ende des Rohres weggenommen und dieselbe durch eine Chlorcalciumröhre, die zur Aufnahme des Wassers bestimmt war, ersetzt. Um von letzteren die Feuchtigkeit der atmosphärischen Luft abzuhalten, wurde sie mit einer zweiten Chlorcalciumröhre verbunden, die somit den Gesammtapparat zum Abschluss brachte.

Der mittlere Theil der Porzellanröhre, wo die mit kohlensaurem Natrium-Kalium gemengte Substanz sich befand, wurde nun eine viertel Stunde in starker Rothglühhitze erhalten, wobei man die Flammen des Verbrennungsofen die Röhre direkt umspülen liess. Das dem Chlorcalciumapparat anliegende Röhrenstück wurde nur mässig erhitzt. Nach Verlauf einer viertel Stunde war die Substanz aufgeschlossen und die Operation beendigt. Den Apparat liess man noch einige Zeit im Gange.

In den Fällen, in welchen die Substanz nicht völlig aufgeschlossen war, fiel die Wasserbestimmung ebenso genau aus, wie ich mich durch 3 Analysen nicht völlig aufgeschlossenen Staurolith- und auch Epidotmaterials überzeugen konnte.

Vergleichende Uebersicht der berechneten und gefundenen Zusammensetzung des Gotthard Staurol.

a. Gefunden

	I	II	III	Durchschnitts-Zahlen.	Atomverhältnisszahlen.	
Kieselsäure	28,11	28.26	28,09	28,15	Si 2,590	
Aluminiumoxyd	52,18	52,23	52,10	52,17	Al 5,618	R=5,735
Eisenoxyd	1,70	1,67	1,73	1,70	Fe^{III} 0,117	
Eisenoxydul	13,84	13,84	13,84	13,84	Fe^{II} 1,062	R=1,412
Magnesiumoxyd	2,56	2,53	2,54	2,54	Mg 0,350	
Wasser	1,63	1,63	1,63	1,63	H 1	
	100,02	100,16	99,93	100,03	O 15,695	

Daraus ergeben sich, wenn wir R = Fe^{II} Mg, R = Al Fe^{III} setzen, die Atomverhältnisszahlen:

R	R	Si	H	O
1	4,06	1,83	0,70	11,11
6	24	11	4	66,66

und hiernach dürfte dem analysirten Staurolith die Formel zukommen.

$H^4(Fe,Mg)^6(Al,Fe)^{24}Si^{11}O^{66} = (FeMg)^6Al^6(AlO)^{18}(OH)^4(SiO_4)^{11}$

b. berechnet für die Formel $(SiO_4)^{11}$

Wenn, wie gefunden Mg : Fe^{II} = 0,0635 : 0,192 = 1 : 3

Fe^{III} : Al = 0.0212 : 1,017 = 1 : 48

11 Si		308	= 28,38 Proc.	SiO_2
24 R	23,51 Al	641,82	51,87 „	Al_2O_3
	0,49 Fe^{III}	27,44	1,68 „	Fe_2O_3
6 R	4, 5 Fe^{II}	252	13,93 „	FeO
	1, 5 Mg.	36	2,58 „	MgO
4 H		4	1,55 „	H_2O
66 O		1056		
		2325,26	99,99	

Die Resultate vorstehender Analysen, welche für die Zusammensetzung des mikroscopisch geprüften und quarzfrei gefundenen Sct. Gotthard-Staurolithe die Formel: $(FeMg)^6Al^6(AlO)^{18}(OH)^4(SiO_4)^{11}$ ergab wurden durch die Ergebnisse einer weiteren Untersuchung eines quarzfreien Staurolithe von Tramnitzberg in Mähren bestätigt.

Diese Krystalle, welche zerstreut in Glimmerschiefer lagen, waren dunkler und glänzender als die analysirten Gotthard Staurolithe, an Grösse blieben sie um ein Fünftheil hinter diesen zurück. Aus einem ausgemusterten Vorrath von Staurolithmaterial, das mir ebenfalls durch die gütige Vermittlung des Herrn Professor Dr. Groth zur Verfügung stand, zeigten die Dünnschliffe genannter Krystalle die geringste Beimengung fremder Körper und wurden jene desshalb zur Analyse verwandt.

Als einzige Verunreinigung fanden sich in der sonst homogenen gänzlich quarzfreien Staurolithgrundmasse jene schwarzen Körneraggregate eingestreut, welche von Lasaulx für Magneteisen angesehen wurden, und die wohl die Begleiter der meisten Staurolithe bilden. Peters, dem es nicht gelang, mit dem Magnetstab aus dem Pulver Eisentheilchen auszuziehen *), theilt die Ansicht von Lasaulx nicht. Darauf zielende Versuche, welche von mir selbst mit Zuhilfenahme des Elektromagneten angestellt wurden, hatten keinen Erfolg.

Die Thoulet'sche Flüssigkeit, die hierauf in Anwendung gebracht wurde, führte ebenfalls nicht zur Isolirung dieser Verunreinigungen. Letztere erwiesen sich schwerer als die concentrirteste Quecksilberkaliumjodidlösung, die erreichbar ist (3,19) **) und fielen somit mit dem ebenfalls spez. schwereren Staurolith (3,74) zu Boden.

*) Rosenbusch, microscop. Physiographie Band I.

**) V. Goldschmitt über Verwendbarkeit einer Quecksilberkaliumjodidlösung bei miner. und petrograph. Untersuchungen.

Durch fortgesetztes Schlämmen des feinen, gut ausgesuchten Pulvers im Schwemmapparate wurde die Trennung der schwarzen Körner vollständig erreicht, indem diese in den unteren Schichten des Apparates sich anhäuften. In den mittleren und oberen Schichten blieb ein Staurolithmaterial zurück, das sich unter dem Mikroscope als hinlänglich rein zur Analyse erwies. Dieselbe ergab die nachfolgenden Werthe: [die Belege hiezu siehe Seite 27.]

Analyse eines quarzfreien Staurolithes von Tramnitzberg in Mähren.

	I	II	Durchschnittszahlen.	Atomverhältnisszahlen.		
Kieselsäure	28,15	28,23	28,19	Si 2,654		
Aluminiumoxyd	52,22	52,09	52,15	Al 5,743	R 5,855	
Eisenoxyd	1,63	1,55	1,59	Fe^{III} 0,122		
Eisenoxydul	14,12	14,12	14,12	Fe^{II} 1,107	R 1,448	
Magnesiumoxyd	2,38	2,45	2,42	Mg 0,341		
Wasser	1,59	1,59	1,59	H 1		
	100,09	100,03	100,06	O 16,039		

Daraus ergeben sich, wenn $R = Fe^{II}Mg$, $\mathfrak{R} = AlFe^{III}$ ist, die Atomverhältnisszahlen: R : $\mathfrak{R}$: Si : H : O

1 : 4,04 : 1,83 : 0,69 : 11,12
6 : 24 : 11 : 4 : 66,72

und hiernach die Formel: $H^4(Fe,Mg)^6(Al,Fe)^{24}Si^{11}O^{66}$
oder $(FeMg)^6(AlO)^{18}(OH)^4(SiO^4)^{11}$

Vorstehende Staurolithformel, welche auf zwei Analysen von mikroscopisch geprüftem Material sich stützt, weicht von der Formel Rammelsberg's um den Mindergehalt einer halben Molekel Kieselsäure ab. Auch wurde das von Rammelsberg vernachlässigte dreiwerthige Eisen, welches das Verhältniss von $^1/_{48}$ Fe: Al ergab, in die Formel aufgenommen.

Zur Beurtheilung des Werthes beider Formeln soll eine Zusammenstellung dienen, in welcher die aus den Analysen gefundenen Prozentzahlen mit den hiefür berechneten verglichen werden können.

I. Staurolithformel: $H^4(Al^1/_{48}Fe)^{24}(Fe^1/_3Mg)^6Si^{11}O^{66}$

		berechnet:				gefunden: Sct. Gotthard.	Mähren.	Durchschnitts-Zahlen.
				Proc.				
11 Si		308	=	28,38	Si_2O	28,15	28,19	28,17
24 R	23,51 Al	641,82		51,87	Al_2O_3	52,17	52,15	52,16
	0,49 Fe^{III}	27,44		1,68	Fe_2O_3	1,70	1,59	1,65
6 R	4,5 Fe^{II}	252		13,93	FeO	13,84	14,12	13,98
	1,5 Mg	36		2,58	MgO	2,54	2,42	2,48
4 H		4		1,55	H_2O	1,63	1,59	1,61
66 O		1056						
		2326,26		99,99				100,05

II. Staurolithformel nach Rammelsberg:

$H^2(Fe^1/_3Mg)^3(Al^1/_{48}Fe)^{12}Si_6O^{34}$

		berechnet:				gefunden:
6 Si	. . . . .	168	=	30,18	Pr. SiO_2	29,46
12 R	11,76 Al . .	321,05		50,58	„ Al_2O_3	52,29
	0,24 Fe . .	13,72		1,64	„ Fe_2O_3	
3 R	2,25 Fe . .	126		13,58	„ FeO	13,42
	0,75 Mg . .	18		2,51	„ MgO	2,29
	2 H . .	2		1,51	„ H_2O	1,60
	34 O . .	544				
		1192,77		100,00		99,06

Diese Zahlen ergeben die Unhaltbarkeit der Formel Rammelsberg's, welcher quarzhaltiges Material zur Analyse verwandte. Seine für Aluminiumoxyd gefundenen Prozentzahlen übersteigen die berechneten um 1,71 und es bleibt der gefundene Kieselsäuregehalt hinter dem berechneten

um 0,72 Prozent zurück, bei Vernachlässigung des Eisenoxydes sogar um 0,91 (Seite 12).

Hingegen stimmen die Analysenzahlen, welche sich aus meiner Untersuchung der Staurolithe von Set. Gotthard und Tramnitzberg in Mähren ergaben, und die zur Aufstellung der Formel I führten, gut mit den hieraus berechneten Zahlen überein. Und so dürfte die viel ventilirte Frage über die Zusammensetzung des Staurolithes ihren endgiltigen Abschluss gefunden haben und der Beweis dafür erbracht sein, dass die von Rammelsberg aufgestellte Formel:

$$H^2Fe^3Al^{12}Si^6O^{34}=(Fe,Mg)^3Al^4(AlO)^8(OH)^2(SiO_4)^6$$

wornach Staurolith ein basisches Silicat mit dem Sauerstoffverhältniss von 11 : 6 ist, durch eine siliciumärmere Formel ersetzt werden muss, welche zugleich in dem einfachen Sauerstoffverhältniss von 2 : 1, in welchem die Basis zur Säure steht, ihren Ausdruck findet.

Staurolith ist ein basisches Silicat, welchem die Formel:

$$Fe,Mg)^6Al^6(AlO)^{18}(OH)^4(SiO_4)^{11}=H^4(Al,Fe)^{24}(Fe,Mg)^6Si^{11}O^{66}$$

entspricht.

Mit genannter Staurolithformel stehen die Kieselsäurebestimmungen in Einklang, die von Genth und Wislicenus mit quarzreinem, von Lechartier mit quarzhaltigem, vorerst mit Flusssäure behandeltem Material ausgeführt wurden. Ein anderer Theil der so gereinigten Staurolithe hatte einen grösseren Kieselsäuregehalt ergeben.

Durch diesen Sachverhalt wurde ich zu einer erneuten Prüfung des Einflusses veranlasst, welchen Flusssäure auf den Kieselsäuregehalt der Staurolithe ausübt. — Ausser einem quarzhaltigen Staurolithe von Nordamerika, dessen Analyse Seite 28 mitgetheilt ist, wurde zu diesen Versuchen der oben analysirte reine Set. Gotthard-Staurolith ausgewählt. Und es musste insbesonders der Kieselsäureausfall dieses reinen Staurolithes nach seiner Behandlung mit Flusssäure entscheidend für die Frage sein, ob die

Kieselsäureinbusse, welche die quarzführenden Staurolithe durch Flusssäure erleiden, nur auf Kosten der Quarzverunreinigung zu setzen ist, oder ob in dieselbe Quarz und Kieselsäure des Silicates sich gleichzeitig theilen.

„Letztere Annahme nun schliessen meine Untersuchungen (Seite 28) aus, welche für den mit Flusssäure behandelten quarzhaltigen Staurolith wie für den quarzfreien — sowohl vor als nach seiner Behandlung mit Flusssäure — übereinstimmende Kieselsäurezahlen lieferten, und hiemit die von Lechartier zuerst erkannte Thatsache bestätigen, dass die unreinen Staurolithe, mit Flusssäure behandelt, eine Staurolithmasse zurücklassen, welche jener des Gotthard-Staurolithes identisch ist.“

Analytische Belege
für die Zusammensetzung des Sct. Gotthard-Stauroliths.

* Die in Klammern stehenden Zahlen beziehen sich auf die zur Analyse angew. Substanzmengen.

** Titer der Permanganatlösung für die Eisenoxydulbestimmung 1 ccm. = 0,00010375 g. O.

Analysen-Nummern	Angewandte Subst.-Menge	Kieselsäure				Aluminium-oxyd	Magnesium-oxyd	Eisen					Wasser
		unreine	reine		Gesammtsumme			Gesammteisen als Eisenoxyd berechnet	Eisenoxydul	mit Angabe der zur Titrat. verwandt. Cbcm. Permg.-Lösung.	Durchn.-Zahl aus d. Proz.-Zahlen des Eisenoxyduls	Eisenoxyd	
			grosse	kleine									
I	0,4325	0,1214	0,1191	0,0025	0,1216	0,2257	0,0110	0,0739	0,0437	46,8			0,0060
									[0,3171]*				[0,3705]*
II	0,4210	0,1174	0,1158	0,0032	0,1190	0,2199	0,0106	0,0718	0,0442	47,4			0,0085
									[0,3194]*				[0,5215]*
III	0,6015	0,1682	0,1661	0,0029	0,1690	0,3134	0,0153	0,1030	0,0404	43,3			0,0080
									[0,2925]*				[0,4870]*
IV									0,0353	37,8			0,0105
									[0,2540]*				[0,6300]*
						Prozentberechnung							
I		28,07	27,53	0,58	28,11	52,18	2,56	17,08	13,78				1,62
II		27,89	27,50	0,76	28,26	52,23	2,53	17,05	13,87		13,84	1,70	1,62
III		27,96	27,61	0,48	28,09	52,10	2,54	17,12	13,81			1,67	1,64
IV									13,89			1,73	1,66

Analytische Belege
für die Zusammensetzung des Stauroliths aus Tramnitzberg (Mähren).

* Die in Klammern stehenden Zahlen bedeuten die zur Analyse angewandten Substanzmengen.
Titer der Permanganatlösung zur Eisenoxydulbestimmung: 1 cbcm. = 0,00013263 g. O.

Analysen-Nummern	Angewandte Subst.-Menge	Kieselsäure				Aluminiumoxyd	Magnesiumoxyd	Eisen					Wasser
		unreine	reine		Gesammtsumme			Gesammteisen als Eisenoxyd berechnet	Eisenoxydul	mit Angabe der z. Titration verwandt. Cbcmtr. Permg.-Lösung	Durchschn.-Zahl aus den Proz.-Z. des Eisenoxyduls	Eisenoxyd	
			grosse	kleine									
I	0,6210	0,1740	0,1707	0,0041	0,1748	0,3243	0,0148	0,1076	0,0566	47,4			0,0068
									[0,4006 Sbstz.]*				[0,4152 Sbz.]*
II	0,6124	0,1717	0,1698	0,0031	0,1729	0,3190	0,0150	0,1056	0,0537	45			0,0092
									[0,3822 Sbstz.]*				[0,5902 Sbz.]*
III									0,0547	45,8			0,0099
									[0,3858]*				[0,6264 Sbz.]*
Prozentberechnung													
I		28,02	27,49	0,66	28,15	52,22	2,38	17,32	14,13			1,63	1,64
II		28,03	27,72	0,51	28,23	52,09	2,45	17,24	14,05		14,12	1,55	1,55
III									14,17				1,58

Analytische Belege

für die

A.

Zusammensetzung eines quarzhaltigen Staurolithes von Nordamerika.

B.

Kieselsäurebestimmungen der mit Flusssäure behandelten Staurolithe von Nordamerika. | St. Gotthard.

	in gramm		in gramm		in gramm		Durchschnitts-Proc. Zahl der Gesammt-Kieselsäure	in gramm		in gramm		Durchschnitts-Proc. Zahl der Gesammt-Kieselsäure
	0,6112	100	0,3654	100	0,3685	100		0,4201	100	0,5448	100	
Kieselsäure unreine	0,2034	33,28	0,1031	28,22	0,1046	28,39		0,1172	27,89	0,1568	28,78	
Kieselsäure reine grosse	0,1996	32,66	0,1011	27,67	0,1022	27,72		0,1160	27,61	0,1529	28,07	
Kieselsäure „ kleine	0,0025	0,41	0,0008	0,22	0,0014	0,38	**27,99**	0,0022	0,52	0,0008	0,15	**28,18**
Kieselsäure gesammte	0,2021	33,07	0,1019	**27,89**	0,1036	**28,10**		0,1182	**28,13**	0,1537	**28,22**	
Aluminiumoxyd	0,2976	48,69										
Eisenoxydul	0,0854	13,97										
Manganoxydul	0,0049	0,80										
Magnesiumoxyd	0,0136	2,22										
Wasser	0,0084	1,37										
	Summe	100,12										